

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-212566

⑬ Int. Cl. 5
 C 09 D 11/00
 11/02

識別記号 P S Z
 P T F

庁内整理番号 7038-4 J
 7038-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 平1-31599
 ⑰ 出 願 平1(1989)2月10日

⑱ 発明者 田中 貢 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発明者 坂井 武男 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

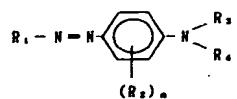
明細書

1. 発明の名称 インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

記録液を液滴状に噴射して記録するインクジェット記録方法において、下記一般式(1)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

一般式(1)



式中、R₁ はイミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ピリドイソチアゾリル基、チエニル基、またはチアジアゾリル基を表わし、R₂ はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、

アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R₃、R₄ は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R₃ と R₄ は互いに結合して環を形成してもよく、また、R₃ と R₄ および/又は R₃ と R₄ が結合して環を形成してもよい。n は0または1~3の整数を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明のインクジェット記録方法に関し、特に色相を耐光性の優れた画像を形成するインクジェット記録方法に関する。

(従来の技術)

インクジェットによる記録は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないとこと、カラー記録が容易であることなどの特徴を有し、今後の発展が期待されている記録法である。反面細いノズルよりインクを吐出させ

るために、ノズル詰りを起しやすく信頼性に欠ける欠点を持っている。目詰りの原因の一つは、インク溶剤の蒸発によるインク中の固型分の析出によるものである。現在インクジェット用インクとして、水と水混和性有機溶剤を溶媒とする水性インクが主として使用されているが、比較的溶媒の蒸発が早くノズル詰りが発生しやすい。これを解決するために、インク溶剤に高沸点の有機溶剤を使用した油性インクの採用により、インク溶剤の蒸発を少なくする方法が考えられる。

油性インクに使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いこと、色相が優れていること、光や熱に安定であること、人体に対する毒性が低いこと、純度が高く安価に入手できることなどの要件を兼ね備えている必要がある。これらの要件を満たす色素を選択することは相当な困難を伴なうが、特にマゼンタ色相を示す色素は種類が少なく、良好なマゼンタ色相を見出すことは非常に難しい。

特に色相と耐光性が共に満足のいくマゼンタ色素は見いだされていなかった。

アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R₁、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R₃とR₄は互いに結合して環を形成してもよく、また、R₃とR₄およびR₃とR₅が結合して環を形成してもよい。nは0または1～3の整数を表わす。

上記の各基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

以下に一般式(1)について詳しく説明する。

R₁で表わされる基は、適当な置換基(例えばシアノ、チオシアノ、ニトロ、フルオロ、クロロ、ブロモ、炭素数1～6のアルキル(直鎖、分枝、環状のいずれであってもよい。また更にアルコキシ、ハロゲン原子、アリール、ビニル、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキ

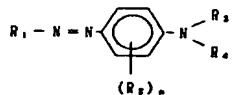
(本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は前記従来の欠点を解決することにあり、特に良好な色相および耐光性の優れた画像を形成するのに適したインクジェット記録法を得ることにある。

(課題を解決するための手段)

下記一般式(1)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことにより前記の欠点が解決されることが判明し、本発明を成すに至った。

一般式(1)



式中、R₁はイミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ピリドイソチアゾリル基、チエニル基、またはチアジアゾリル基を表わし、R₂はハロゲン原子、アルキル基、

シ、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、ヒドロキシ等の置換基によって置換されてもよい。例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ベンチル、シアノ、メチル、シアノエチル、メトキシエチル、クロロエチル、アリル、ベンジル等。)、炭素数1～6のアルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ等。)、炭素数1～6のアシル(例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、イソブチリル、ベンゾイル等)、炭素数1～6のアルキルチオ(例えばメチルチオ、エチルチオ、ベンチルチオ等)、炭素数6～12のアリールチオ(例えばフェニルチオ等)、炭素数1～6のアルキルスルホニル(例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル等)、炭素数6～12のアリールスルホニル(例えばフェニルスルホニル等)、炭素数1～12のカルバモイル(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、炭素数1～

12のスルファモイル(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、炭素数1~12のアシルアミノ(ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、炭素数1~12のスルホニルアミノ(メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等)、炭素数2~6のアルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ベンチルオキシカルボニル等)、炭素数2~6のアルキルカルボニルオキシ(メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、ベンチルカルボニルオキシ等)】により置換されることができる。特に好ましい置換基はシアノ、チオシアノ、シアノメチル、ニトロおよびメチルである。

R₁で表わされる基の好ましい具体例は以下のとおりである。

4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル

6-メチルスルホニル-ベンゾチアゾル-2-イル
5, 6-および6, 7-ジクロロ-ベンゾチアゾル-2-イル
4-シアノ-イソチアゾル-5-イル
3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イル
5-ニトロ-2, 1-ベンゾイソチアゾル-3-イル
5-ニトロ-7-ブロモ-2, 1-ベンゾイソチアゾル-3-イル
ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル
6-シアノ-ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル
6-ニトロ-ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル
5-メチル-6-シアノ-ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル
5-メトキシ-6-シアノ-ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-1-イル

1-エチル-4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル
1-シアノメチル-4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル
1-エチル-3, 4-ジシアノ-ビラゾル-5-イル
3-シアノメチル-4-シアノ-ビラゾル-5-イル
1-シアノメチル-3, 4-ジシアノ-ビラゾル-5-イル
1, 3-ジ(シアノメチル)-4-シアノ-ビラゾル-5-イル
5-ニトロ-チアゾリル-2-イル
6-ニトロベンゾチアゾル-2-イル
6-クロロ-ベンゾチアゾル-2-イル
6-メトキシ-ベンゾチアゾル-2-イル
4, 6-ジブロモ-ベンゾチアゾル-2-イル
6-チオシアノ-ベンゾチアゾル-2-イル
6-フルオロスルホニル-ベンゾチアゾル-2-イル

3, 5-ジニトロ-チエン-2-イル
3, 5-ジシアノ-チエン-2-イル
3-シアノ-5-ニトロ-チエン-2-イル
3-ホルミル-5-ニトロ-チエン-2-イル
3-カルボキシ-5-ニトロ-チエン-2-イル
R₁によって表わされる特に好ましい基は1-シアノメチル-3, 4-ジシアノビラゾル-5-イル；4-シアノイソチアゾル-5-イル；3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イル；場合により5および/または6位でシアノ、ニトロ、メチルおよびメトキシから選択された基によって置換された、ビリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル；および3および5位でシアノ、ニトロ、メチルアミノカルボニルから選択された1個以上の基によって置換されかつ場合により4位でメチルまたはメトキシによって置換されたチエニ-2-イルであるが、その中でも最も好ましい基は3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イルである。

R₂はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、

奥素原子)、アルキル基(炭素数1~12。例えばメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、ベンジル、シクロヘキシル等)、アルコキシ基(炭素数1~12。例えばメトキシ、エトキシ、イソアロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、アリルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリール基(炭素数6~15。例えばフェニル、4-トリル、4-メトキシフェニル、4-クロロフェニル、2-メトキシフェニル等)、アリールオキシ基(炭素数6~15。例えばフェノキシ、4-メチルフェノキシ、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル等)、シアノ基、アシルアミノ基(炭素数1~30。例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、イソブチリルアミノ、トリフルオロアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチリルアミノ、ヘキサハイドロベンゾイルアミノ、4-(4-アミル)フェノキシアセチルアミノ、2,4-ジ(4-アミル)フェノキシアセチルアミノ、4-

(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)ブチルアミノ、2-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)ブチルアミノ、4-ビバロイルアミノフェノキシアセチルアミノ、シンナモイルアミノ、クロトニルアミノ、3-(3-ベンタデシルフェノキシ)プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ、4-トルイルアミノ、4-ビバロイルオキシベンゾイルアミノ、2-アセチルアミノベンゾイルアミノ、4-オクチルスルホニルアミノベンゾイルアミノ、3-(2-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)ブチリルアミノ)ベンゾイルアミノ、3-ミリストイルアミノベンゾイルアミノ、2-フランカルボニルアミノ、2-テトラヒドロフランカルボニルアミノ、ニコチノイルアミノ、イソニコチノイルアミノ、2-チオフェンカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(炭素数1~20。例えばメチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、トリフルオロメチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、4-メチルフェニルスルホニルアミノ、

4-ドデシルフェニルスルホニルアミノ、4-メトキシフェニルスルホニルアミノ、4-オクチルオキシスルホニルアミノ等)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数2~25。例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカルボニルアミノ、オクチルオキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ、2-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)エトキシカルボニルアミノ、4-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)ブトキシカルボニルアミノ等)、ウレイド基(炭素数1~10。例えば3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジメチルウレイド等)、アルキルチオ基(炭素数1~10。例えばメチルチオ、ブチルチオ等)、アリールチオ基(炭素数6~15。例えばフェニルチオ、ロートリルチオ等)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~25。例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル、2-(2,4-ジ(4-

-アミル)フェノキシ)エトキシカルボニル、4-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)ブトキシカルボニル等)、カルバモイル基(炭素数2~25。例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、オクチルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、3-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)プロピルカルバモイル、2-エチルヘキシカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、スルファモイル(炭素数1~25。例えばメチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、オクチルスルファモイル、メトキシエチルスルファモイル、3-(2,4-ジ(4-アミル)フェノキシ)プロピルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、スルホニル基(炭素数1~10。例えばメチルスルホニル、ブチルスルホニル、フェニルスルホニル等)、アシル基(炭素数1~10。例えばアセチル、トリフルオロアセチル、ブチリル等)、アミノ基(炭素数0~10。例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ等)、水

酸基を表わす。

これらの中で特に好ましいものはアゾ基のオルト位についたn-1の炭素数2~25のアシリアルアミノ基又はメチル基である。

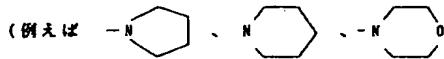
R²、R⁴は水素原子、アルキル基(炭素数1~25)。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、n-ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、シクロヘンチル、シクロヘキシル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、メチルスルホニル、アミノエチル、エチルスルホニルアミノエチル、フェニルスルホニルアミノエチル、4-ドデシルフェニルスルホニルアミノエチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、3-(エトキシカルボニル)プロピル、イソブチルオキシカルボニルエチル、イソアミルオキシカルボニルエチル、2-エチルヘキシルオキシカルボニルエチル、ステアリルオキシカルボニルエチル、2-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)エチルオキシカルボニルエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、アリルオキシエチル、

ベンジル、4-トリフルオロアセチルベンジル、4-ヘプタフルオロブチリルアミノベンジル、4-(イソバルミトイアルアミノ)ベンジル、4-(ヘキサハイドロベンゾイルアミノ)ベンジル、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)ベンジル、2-(4-アセチルアミノフェニル)エチル、2-(4-ブチリルアミノフェニル)エチル、2-(4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フェニル)エチル、4-メチルスルホニルアミノベンジル、4-ヘキシルスルホニルアミノベンジル、4-ドデシルスルホニルアミノベンジル、2-(4-メチルスルファモイルフェニル)エチル、2-(4-(2-エチルヘキシルスルファモイル)フェニル)エチル、2-(4-(3-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)プロピルスルファモイル)フェノキシ)エチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル等)、アリール基(炭素数6~25)。例えばフェニル、4-トリル等)を表わす。

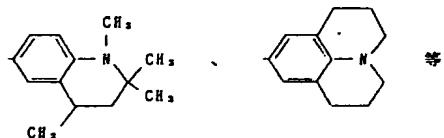
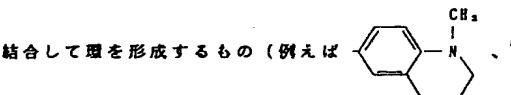
イソブトキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘキシルオキシエトキシエチル、2,4-ジ-n-アミルフェノキシエチル、4-(4-n-アミルフェノキシ)ブチル、3-(n-オクチルフェノキシ)プロピル、3,5,5-トリメチルヘキシル、アセトキシエチル、プロピオニルオキシエチル、ビバロイルオキシプロピル、オクタノイルオキシエチル、ベンゾイルオキシエチル、2,4-ジ-n-アミルアセトキシエチル、4-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)ブチリルオキシエチル、アリル、クロチル、ゲラニル、シトロネリル、ベンジル、2-フェネチル、3-メトキシベンジル、4-ブトキシベンジル、4-ドデシルベンジル、4-アセチルアミノベンジル、4-ビバロイルアミノベンジル、4-(1,4-ウンデセノイルアミノ)ベンジル、4-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)アセチルアミノベンジル、4-(4-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)ブチリルアミノ)ベンジル、4-(2-(2,4-ジ-n-アミルフェノキシ)ブチリルアミノ)

これらの中で特に好ましいものは炭素数2~30の置換もしくは非置換のアルキル基である。

またR₂とR₄が結合して環を形成するもの



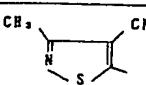
等)また、R₂とR₄および/又はR₂とR₄が

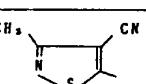
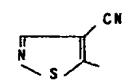
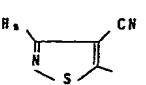


も好ましい例として挙げることができる。

以下に本発明に用いられる一般式(1)で表わされる色素の具体例を示す。(化合物例1~40は、一般式(1)の置換基を具体的に示す形で表わす。)

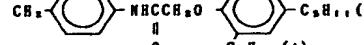
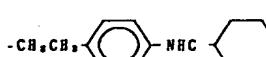
本発明はこれらに限定されるものではない。

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1		$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ 0	$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
2	"	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
3	"	$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ 0	$-\text{C}_2\text{H}_7$	$-\text{C}_2\text{H}_7$
4	"	$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ 0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
5	"	"		"
6	"	"	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_{11}(\text{t})$ $\text{C}_2\text{H}_{11}(\text{t})$	"
7	"	"	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_{11}(\text{t})$ $\text{C}_2\text{H}_{11}(\text{t})$	"

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
8		$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ 0	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
9	"	$-\text{NHCC}_2\text{H}_7\text{-iso}$ 0	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
10	"	$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ 0	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
11	"	"	$-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"
12		$-\text{NHCCP}_2$ 0	"	"
13		$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4$ 0	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
14		-NHSO ₂ CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-$	-C ₆ H ₅
15		$-\text{NHCO}-\text{OC}_6\text{H}_4-$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	-
16		-CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-$	-C ₆ H ₅
17		-CH ₃	-	-
18		-	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_11-(\text{t})$	-

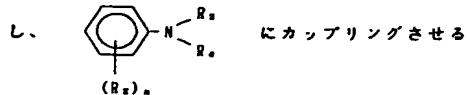
色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
19		-CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-$	-C ₆ H ₅
20		$-\text{NHCO}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-$	-C ₆ H ₅
21		-	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_11-(\text{t})$	-
22	-	$-\text{NHCC}_2\text{H}_5-\text{iso}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-$	-
23	-	$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-$	-

色素 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
24		-CH ₃		-C ₂ H ₅
25	-	-		-
26	-	-NHCC(=O)-O- 	-C ₂ H ₅	-
27	-	-NHC(CH ₃) ₂ O- 	-	-
28	-	-NHCC(=O)-CH ₂ -CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
34		-NHCC ₂ H ₅ O O	-(CH ₂) ₂ O--C ₆ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₁ (t)	-C ₂ H ₅
35			-CH ₂ -	
36		-CH ₃	-CH ₂ -CHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅	
37		-NHSO ₂ C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
38		-NH-C(=O)-C(CH ₃) ₃ O	-(CH ₂) ₂ OC ₆ H ₁₁	-C ₂ H ₅
39		-NH-C(=O)-CH ₃ O	-CH ₂ CH ₂ -CH-C(=O)-CH ₂	
40		-NH-C(=O)-C(CH ₃) ₃ O		H
41				

本発明に用いる色素は $R_1 - N H_2$ をシアゾ化



一般的な方法により容易に合成できる。

本発明に使用される記録液の液媒体は、通常の有機溶剤が所望に応じて適宜選択して使用される。具体的には、たとえば、エタノール、ベンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジア

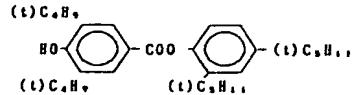
ジビン酸ジ（2-メトキシエチル）、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸3-ヘキセニルなどのエステル類、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デリカン、レアミルベンゼン、ジメチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤、アセトニトリル、ホルムアミド、N-N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジエチルデカニアミドなどの極性溶媒があげられる。これらの溶剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。溶剤としてエステル基を2個含有するものが好ましく、溶剤の沸点は140℃以上のものが特に好ましい。

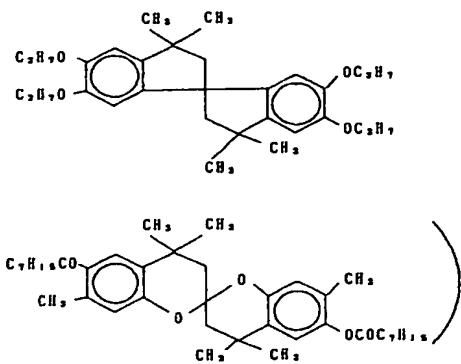
本発明に使用される記録液には他のマゼンタ色素が所望に応じて適宜添加されてもよい。

本発明の記録液には、種々の添加剤が所望に応

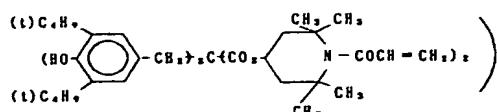
じて適宜添加されてもよい。その様な添加剤としては、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤などが挙げられる。

退色防止剤として好ましいものの例としては、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール類（例えば、5-クロロ-2-(4',6'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール）、ハイドロキノン類およびその誘導体（例えば、2,5-ジ-tert-ヘキシルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ヘキシルハイドロキノン、ジブチルエーテル）、その他のフェノール類およびその誘導体（例えば





ヒンダートアミン類（例えば



などが挙げられる。

フルカラー画像を形成するために、本発明のマゼンタ色調記録液は、シアニン色調およびイエロー色調記録液と共に用いることができる。また、色

調を整えるためさらにブラック色調記録液と共に用いることもできる。これら記録液に使用される色素として、たとえば特願昭61-2115252などに記載されている色素（モノアゾ、ポリアゾ、金属錯塩アゾ、ピラゾロンアゾ、アミノピラゾールアゾ、スチルベンアゾ、チアゾールアゾ系の各種アゾ色調、アントロン、アントラキノン誘導体から成るアントラキノン色素、インジゴ、チオインジゴ誘導体から成るインジゴイド色素、フタロシアニン色素、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン系のカルボニウム色素、アジン、オキサジン、チアジン系のキノンイミン色素、ポリメチン、アゾメチレン系のメチレン色素、ベンゾキノン及びナフトキノン色素、ナフタルイミド色素、ペリノン色素など）のうち、シアン色調、イエロー色調またはブラック色調のものを使用することができるが、特に好ましいものは以下の通りである。

シアニン色素：特願昭62-174497に記載の下記一般式（Ⅱ）で表わされるシアニン色調金属

フタロシアニン色素。

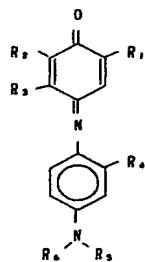
一般式（Ⅱ）



式中、Mは金属原子を表わし、P_cはフタロシアニン環を表わし、Rは窒素原子に隣接する炭素原子が第3級であるアルキル基を表わし、又、nは1～4の整数を表わす。

および／または特願昭62-172431に記載の下記一般式（Ⅲ）で表わされるシアニン色調イントアニリン色素。

一般式（Ⅲ）



式中、R₁、R₂、R₃は水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ウレトイド基を表わす。

R₁とR₂は一緒になって5または6員炭素環又は5または6員含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

R₃は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表わす。

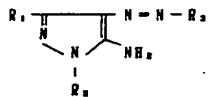
R₁、R₂はアルキル基を表わす。R₁とR₂は一緒になって含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

R₁～R₃のアルキルは直鎖、分枝、環状いずれでもよい。またR₁～R₃の水素原子、ハロゲン原子以外各々の基の水素原子はアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、シアノ基、スルホニル基、ウレトイド基、エステル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基により

置換されてもよい。

イエロー色素；特願昭62-172433に記載の下記一般式(IV)で表わされる色素。

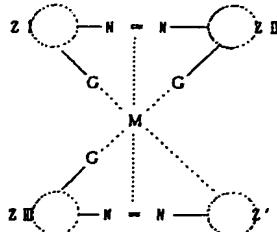
一般式(IV)



式中、R₁は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボン酸エステル基又はカルバモイル基を表わし、R₂は水素原子、アルキル基又はアリール基を表わし、R₃はアリール基を表わす。但し、R₁、R₂又はR₃のいずれにもスルホン酸基を含まないこととする。

ブラック色素；特願昭62-172432に記載の一般式(V)で表わされるブラック色調色素。

一般式(V)



式中、Z₁～Z₄はそれぞれ最低1個の5～7員の芳香環又は複素環を完成するのに必要な複数個の原子を表わす。

Z'は最低1個の5～7員の芳香環又は複素環を表わし、その際このZ'はアゾ結合に対する結合個所に隣接する位置において、(i) キレート化座として働く窒素原子を当該核の環内に有するか、さもなければ、(ii) キレート化座として働く窒素原子が直接的に結合している炭素原子を当該核の環内に有する。Gは1つの陰電荷を有する金属キレート化基を表わす。Mは3価の6座配位

金属イオンを表わす。

本発明に使用される記録液は、溶媒体成分あるいは各種添加剤が適宜加えられ、所望の物性値に調合されることによって、種々のインクジェット記録装置に適用される。

本発明に使用される記録液を静電を利用したインクジェット記録装置に適用する場合は、記録液の比抵抗を10³～10¹¹Ω·cmに調整することが好ましく、10⁴～10⁶Ω·cmが特に好ましい。また記録液の粘度は1～30cpに調整することが好ましく、3～20cpが特に好ましい(25℃測定)。

インク吸収層を形成する物質として、有機高分子微粒子、無機顕料、熱硬化性樹脂、有機顕料、有機高分子エマルジョン、水溶性有機高分子、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、退色防止剤、蛍光染料、塗布助剤などが挙げられ、これらを目的に応じて適宜使用できる。

有機高分子微粒子は、使用する記録液の溶媒体に少なくとも一部溶解されるものであり、ビニル

樹脂(たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合物)、ステレン樹脂(たとえばポリスチレン、ステレン-アクリル酸エステル共重合物、ステレン、ブタジエン共重合物、ステレン-アクリロニトリル共重合物、ステレン-無水マレイン酸共重合物)、アクリル樹脂(たとえばポリアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、ブタジエン共重合物、ポリアクリロニトリル)などが挙げられる。

有機高分子微粒子は中空粒子、カプセル粒子、2種の有機高分子のコア-シェル粒子であってよい。有機高分子微粒子の粒径は0.2μ～1.0μ特に0.4μ～5μが適当である。有機高分子微粒子中に、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、蛍光染料などを含有させてもよい。

無機顕料としてはカオリン、クレー、酸性白土、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸カルシウム、アルミナホ

ワイト、水酸化アルミニウム、珪藻土、ゼオライト、硫酸バリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、リトポンなどが使用できる。熱硬化性樹脂顔料としては、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、ベンゾグアナミン樹脂微粒子などが使用できる。有機高分子エマルジョンとしては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合物、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合物、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合物、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルなどが使用できる。水溶性有機高分子としては、でんぶん、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、エチレン-無水マレイン酸共重合物、スチレン-無水マレイン酸共重合物、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合物、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホ

カレンダー、スーパーカレンダーなどによって、インク吸収層表面の平滑化処理を行なっても良い。また、エンボシングロールによって、インク吸収層表面に凹凸をつけることもできる。

支持体としては、紙、布、プラスチックフィルム、金属フィルム、金属板、木板、ガラス板などが使用できる。紙は木材パルプを主体とするが、合成パルプ、合成繊維、無繊維を混合しても良い。紙の添加剤として、ロジン、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸などのサイズ剤、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどの填料、でんぶん、ポリアクリルアミドなどの紙力増強剤、染料、螢光染料などを目的に応じて使用する。紙に、でんぶん、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合物などのサイズプレス塗布を行なっても良い。

本発明を以下の実施例にて更に具体的に説明する。

ン酸ソーダ、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロラド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルビロリドンなどが使用できる。

インク吸収層を形成する物質中に少なくとも1種の有機高分子微粒子を含有させることが好ましい。

インク吸収層の塗布層は、インク吸収層の吸収容量、インク吐出量に応じて、通常1~40g/m²、特に5~15g/m²が適している。

通常、水または有機溶剤を分散媒として塗布するが、空気を分散媒として静電塗工を行なうことも可能である。

塗布材は、エアーナイフコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、カーテンコーティングなどを使用することができる。目的に応じて、性能の異なる2種以上の塗布液を多層塗布しても良い。塗布後の乾燥温度は、有機高分子微粒子が粒子形態を保つ範囲で設定することが必要である。塗布乾燥後、マシンカレンダー、グロス

実施例1

市販未コート原紙(坪量64g/m²)に、スチレン-アクリル酸エステル共重合物の中空微粒子(粒子径0.3~0.4μ)43部(固型分重量比、以下同じ)、気相法無水シリカ(粒子径1.2μ)17部、スチレン-ブタジエン共重合物ラテックス12部、ポリ酢酸ビニルラテックス18部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径約8μ)10部よりなる塗布液を、固型分量が1.0g/m²となるようにワイヤーバーを使用して塗布しインクジェット記録用紙-1を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を、ノズル孔径5.0μのヘッドを設置した静電加速型インクジェット装置を用いて、ドット本数8本/mm²にてインクジェット記録を行なった。

(インク液A)

本発明の色素6	6重量部
フタル酸ジエチル	3.0重量部
アジピン酸ジイソプロピル	4.4重量部
N,N-ジエチルドデカンドミド	2.0重量部

このインク液の比抵抗は $3.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)、粘度は 7.1 cP (25°C) であった。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。

この画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の
濃度低下率は1%以下であった。このインクで印
写した紙を水中に10分間浸しても画像のニジミ
や滲れは認められなかった。

寒症例 2

下記の組成からなるインク液B～Eを調製した。

本発明の色素 H 8	6 重量部
アジピン酸ジブチル	7.4 ~
ベンジルアルコール	2.0 ~

(インク被C)

本発明の色素 No. 21	6 重量部
マレイン酸ジブチル	6.7 ~
フタル酸ジエチル	2.2 ~
N-メチルビロリドン	5 ~

ラテックス 2.5 部よりなる塗布液を、固型分量が 10 g / ml となるようにワイヤーバーを使用して 塗布し、インクジェット記録用紙 - 2 を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を用いて実施例1と同様にインクジェット記録を行なった。

(インク液E)

本発明の色素地 2 4	6 重量部
マレイン酸ジブチル	5 4 重量部
フタル酸ジエチル	2 5 重量部
ベンジルアルコール	1 5 重量部

このインク液の比抵抗は 3.2×10^7 $\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)、粘度は 7.4 c.p. (25°C) であった。

このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。

实施例 4

主として酸化ケイ素微粒子とポリビニルアルコ

〔インク液D〕

本発明の色素 No. 3-3	6 重量部
アジピン酸ジエチル	4.4
フタル酸ジエチル	3.0
ジアロビレンジリコールモノ	
メチルエーテル	2.0

これらの各インク液を実施例-1と同様にインクジェット記録用紙に印写した。インク液B～Dとともに良好な吐出性を示し、それぞれ鮮明なマゼンタ西像が得られた。これらの西像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。これらのインクで印写した紙を水中に10分間浸しても西像のニジミや流れは認められなかった。

寒症例 3

実施例1と同じ原紙に、ポリスチレン微粒子（ダウケミカル製 PLASTIC PIGMENT 722）50部（固形分重量比、以下同じ）温式法シリカ（平均粒径2.7μ）15部、ポリメチルメタクリレート微粒子（粒径8μ）10部、ポリ酢酸ビニル

ールからなり、重量比で75:25の割合で含有している塗布層を設けたインクジェット記録用紙に実施例1と同様にして印写した。但し、インク液は下記組成のものを用いた。

(インク液 F)

本発明の色素 No 27	6 重量部
フタル酸ジエチル	3 0 -
アジピン酸イソプロピル	4 4 -
ニトリル	2 2 -

このインク液の比抵抗は 3.7×10^7 $\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)、粘度は 7.2 cP (25°C) であった。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を室内光に 3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は 3% 以下であった。

实施例 5

下記の組成よりなるインク液C～1を調製した。

(インク液 C)

油溶性のシアン色素
(下記に示す)

フタル酸ジエチル	3.0 重量部
アジピン酸ジイソプロピル	4.5 重量部
N, N-ジエチルドデカンアミド	2.0 重量部

〔インク液 H〕

油溶性イエロー色素 (下記に示す)	5 重量部
フタル酸ジエチル	2.8 重量部
アジピン酸ジイソプロピル	4.5 重量部

N, N-ジエチルドデカンアミド	2.2 重量部
------------------	---------

〔インク液 I〕

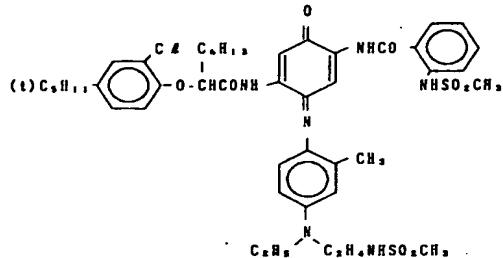
油溶性ブラック色素 (下記に示す)	6 重量部
フタル酸ジエチル	3.2 重量部
アジピン酸ジイソプロピル	4.5 重量部

N, N-ジエチルドデカンアミド	1.7 重量部
------------------	---------

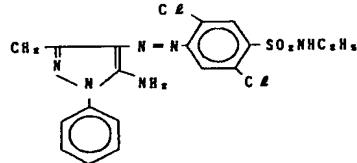
これらの各インク液を実施例1のインク液と共に、実施例1で用いたと同じ静電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印写した。インク液 (C)、(H) および実施例1のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮

やかなシアン、イエローおよびマゼンタ画像を形成し、また2種のインクが同等に重なった部分は、鮮やかな緑、赤および青の画像を形成した。またこれらの中間色の色再現も満足すべきものであった。インク液 (I) を単独で印写した部分は濃度の高いブラック画像を形成し、このインク液と上記のインク液が重なった部分は「黒のしまり」が良好なカラー画像を形成した。

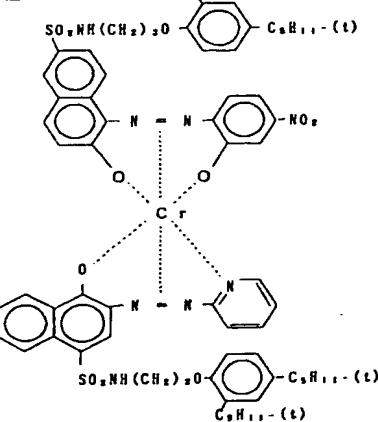
〔油溶性シアン色素〕



〔油溶性イエロー色素〕



〔油溶性ブラック色素〕



特許出願人　富士写真フィルム株式会社

手続補正書

特許序

第4,12

特許第三種

提出

4. 税正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」と補正する。

の圖

5. 税正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第2頁/3行目の

「色相を」を

「色相と」

と補正する。

2) 第8頁/3行目の

「チアゾリル」を

「チアゾル」

と補正する。

3) 第16頁6~7行目の

「プロピオニルオキシエキシ」を

「プロピオニルオキシエチル」

と補正する。

4) 第17頁/7行目の

「」フエノキシ」を

「」フエニル」

と補正する。

5) 第39頁8行目の

「ル共重合物、」の後に

「ボリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル
共重合物、」

を挿入する。

10) 第40頁8行目の

「塗布層」を

「塗布量」

と補正する。

11) 第46頁6行目の

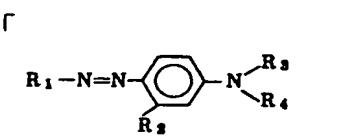
「もと」を

「もの」

と補正する。

12) 第47頁を別紙の通り補正する。

6) 第ノ8頁ノ1行目(下から2行目)の一般式(1)を



と補正する。

7) 第20頁の表の色素No.3のR₃の欄の置換基

「-(CH₂)₂O(CH₂)OC₆H₁₃」を

「-(CH₂)₂O(CH₂)₂OC₆H₁₃」

と補正する。

8) 第30頁/2行目の

「イドロキノン、ジブチル」を

「イドロキノンジブチル」

と補正する。

9) 第36頁3行目の

「Z I~Z II」を

「Z I~Z III」

別紙

フタル酸ジエチル 3.0 重量部

アジピン酸ジイソプロピル 4.5 重量部

N,N-ジエチルドデカンアミド 2.0 重量部

〔インク液H〕

油溶性イエロー色素

(下記に示す) 5 重量部

フタル酸ジエチル 2.5 重量部

アジピン酸ジイソプロピル 4.5 重量部

N,N-ジエチルドデカンアミド 2.2 重量部

〔インク液I〕

油溶性ブルック色素

(下記に示す) 4 重量部

フタル酸ジエチル 3.2 重量部

アジピン酸ジイソプロピル 4.5 重量部

N,N-ジエチルドデカンアミド 1.7 重量部

これらの各インク液を実施例1のインク液と共に、実施例1で用いたと同じ静電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印写した。インク液(G)、(H)および実施例1のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮